

## 明 細 書

### ろう付け方法及びろう付け構造物

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ろう付け部に優れた耐食性、耐酸化性が得られるろう付け方法及びその方法によって製作されるろう付け構造物に関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、国際的に環境問題への関心が高まっており、その一環としてディーゼルエンジンの排気ガスの浄化が強く要求されるようになってきている。その排気ガス浄化対策として、排気ガスの一部を熱交換器に通して温度を下げ、これをエンジンに吸気させることで酸素濃度を下げると共に燃焼によって発生した熱を比熱の大きい排気ガスで吸収し、燃焼温度を下げてNO<sub>x</sub>の発生を抑制するEGR(排気ガス再循環)が試みられている。
- [0003] 前記熱交換器は、例えばステンレス鋼で形成された接合部材がろう材の溶融、凝固によって形成されたろう付け部を介してろう付けされることにより製作される。前記ろう材としては、1000℃以上の融点を持つ、耐食性の良好な銅ろうが主に用いられる。
- [0004] また、最近では、ろう付け部の耐食性を向上させるために、接合部材の素材として、特許第3350667号公報(特許文献1)に示すように、鉄鋼材から耐食性を劣化させるFe原子がろう付け部に拡散侵入するのを防止するために、鉄鋼材で形成された基板に純NiあるいはNiを主成分とするNi基合金で形成されたFe原子拡散抑制層を備えたクラッド材が提案されている。さらに、特開2003-145290号公報(特許文献2)には、ろう付け部の耐酸化性、耐食性を向上させるためにFe原子拡散抑制層を10 mass%以上、30 mass%以下のCrを含有するNi-Cr合金で形成し、ろう付け部をCu-Ni-Cr合金化することが提案されている。

特許文献1: 特許第3350667号公報

特許文献2: 特開2003-145290号公報

#### 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のように、Fe原子拡散抑制層を備えたクラッド材を用いることにより、熱交換器のろう付け部における耐食性、耐酸化性を向上させることができる。しかし、近年、排気ガスの浄化が更に厳しく要求されるようになってきており、これに伴います排ガス凝縮液に対するろう付け部の耐食性がより一層厳しく求められるに至っている。

本発明はかかる問題に鑑みなされたもので、接合部材のろう付けに際し、ろう付け部に優れた耐食性が得られるろう付け方法及びろう付け部の耐食性に優れたろう付け構造物を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 上記特許文献2に記載されているように、Fe原子拡散抑制層をCrを含有するNi-Cr合金で形成することにより、ろう付け部の耐食性は向上するが、Ni濃度がある程度高くなると耐食性が却って低下する。特に、腐食性が厳しい条件の下ではこの傾向は著しい。本発明者は、かかる原因について鋭意研究したところ、ろう付け部のNi量が高くなると、デンドライトが発達し、凝固偏析によりCuリッチ部(Ni量減少部)が生じて、その部分が選択的に腐食され、Cr酸化膜による不動態化膜が有効に機能せず、耐食性が劣化することを見出した。本発明はかかる知見に基づき、ろう付け部の凝固過程で凝固偏析が生じず、ろう付け部が均一成分、均一組織になる方法について鋭意検討した結果、完成されたものである。

[0007] すなわち、本発明によるろう付け方法は、第1接合部材に第2接合部材をろう材の熔融凝固によって形成されたるろう付け部を介してろう付けする方法であって、鉄鋼材により形成された基板と、前記基板に積層形成され、ろう付けの際に前記基板からFe原子がろう付け部に拡散するのを抑制する拡散抑制層を備え、前記拡散抑制層が15mass%以上、40mass%以下のCrを本質的成分として含有するNi-Cr合金で形成された第1接合部材、並びに10mass%以上、20mass%以下のNiを本質的成分として含有するCu-Ni合金で形成されたるろう材を準備する工程と、前記第1接合部材の拡散抑制層と第2接合部材との間に前記ろう材を配置した仮組立体を組み立てる工程と、前記仮組立体を1200℃以上の温度で保持し、前記ろう材を熔融させ、熔融したろう材に前記拡散抑制層からNi原子及びCr原子を拡散させてろう付け部を形成

し、前記Ni原子及びCr原子の拡散により前記ろう付け部のろう材の融点を上昇させることによってろう付け部を自ら凝固させた後、冷却するろう付け工程を備える。以下、成分含有量は単に「%」と表示する場合がある。また、「本質的成分」とは、ろう付け部の自己凝固作用や耐食性、耐酸化性を害さない範囲で適宜の元素を含めてもよいことを意味する。

[0008] このろう付け方法によると、前記第1接合部材の拡散抑制層と第2接合部材との間にろう材が配置された仮組立体を1200℃以上のろう付け温度で保持することにより、前記ろう材が溶融されると共に前記拡散抑制層からNi原子、Cr原子が溶融したろう材に拡散したろう付け部が形成される。このろう付け部を形成するろう合金は、Ni原子、Cr原子の拡散により、その融点がろう付け温度よりも上昇するようになり、前記ろう付け温度において自ずから凝固する。このような凝固形態を「自己凝固」と呼ぶ。自己凝固した金属組織は、デントライト組織を形成せず、よって凝固偏析が生じず、高濃度のNi及びCrがCu中に均一に固溶した組織となり、ろう付け部は優れた耐食性と耐酸化性を備える。

また、ろう材を10%以上、20%以下のNiを含有したCu-Ni合金で形成すると共に、拡散抑制層を15%以上、40%以下のCrを含有したNi-Cr合金で形成したので、1200℃以上のろう付け温度で、ろう付け部のNi量及びCr量を容易に高濃度化して自己凝固させることができる。前記ろう付け部は、Niの作用によりろう付け部を形成するCu合金の耐食性が向上すると共に、Crの作用によりろう付け部の表面が高耐食性、高耐酸化性のあるCr酸化膜で覆われる。これらの作用によって、優れた耐食性及び耐酸化性を有するろう付け部が形成される。

[0009] 前記ろう付け方法において、前記第2接合部材は、前記第1接合部材と同様、鉄鋼材で形成した基板と、前記基板に積層形成した拡散抑制層を備えた構造とすることができる。これにより、第2接合部材も基板を安価な鉄鋼材で形成しながら、ろう付け部の耐食性劣化を防止することができる。また、前記基板を形成する鉄鋼材としては、ステンレス鋼が耐食性に優れるので好ましい。

また、前記拡散抑制層はCrを30%以上含有するNi-Cr合金で形成することが好ましい。また、前記ろう材の厚さは、30%以上のNi量及び10%以上のCr量を有する

ろう付け部が容易に形成されるように、 $20\mu\text{m}$  程度以上、 $60\mu\text{m}$  程度以下にすることが好ましい。ろう材の厚さをそのような厚さの範囲に形成した場合、ろう付け温度を $1200^{\circ}\text{C}$ 程度以上、 $1250^{\circ}\text{C}$ 程度以下、保持時間を30min 程度以上、60min 程度以下とすることができ、高い生産性が得られる。

[0010] また、本発明によるろう付け構造物は、第1接合部材と第2接合部材とが10mass%以上、20mass%以下のNiを本質的成分として含有したCu-Ni合金のろう材の溶融凝固によって形成されたろう付け部を介してろう付けされた構造物であって、前記第1接合部材は、鉄鋼材により形成された基板と、前記基板に積層形成された拡散抑制層を備え、前記拡散抑制層はろう付けの際に前記基板からFe原子が当該拡散抑制層の上に形成されたろう付け部に拡散するのを抑制するものであり、15mass%以上、40mass%以下のCrを本質的成分として含有するNi-Cr合金で形成され、前記ろう付け部は、30mass%以上のNi、10mass%以上のCrを含有し、かつ凝固偏析を有しないCu-Ni-Cr合金で形成されたものである。

[0011] このろう付け構造物によれば、Niを10%以上、20%以下含有した所定のCu-Ni合金ろう材を用い、第1接合部材の拡散抑制層にはCrを15%以上、40%以下含有したNi-Cr合金を用いるので、 $1200^{\circ}\text{C}$ 以上のろう付け温度でろう付けすることにより自己凝固して形成された、凝固偏析のない、30%以上のNi、10%以上のCrを均一に固溶したろう付け部を形成することができ、ろう付け部の耐食性、耐酸化性に優れる。このため、このろう付け構造物は耐久性に優れる。

[0012] このろう付け構造物において、前記第2接合部材は、鉄鋼材により形成された基板と、前記基板に積層形成され、ろう付けの際に前記基板からFe原子がろう付け部に拡散するのを抑制する拡散抑制層を備え、前記拡散抑制層が15%以上、40%以下のCrを本質的成分として含有するNi-Cr合金で形成されたものとすることができる。これにより、第2接合部材も基板を安価な鉄鋼材で形成しながら、ろう付け部の耐食性劣化を防止することができる。また、前記基板を形成する鉄鋼材としては、ステンレス鋼が耐食性に優れるので好ましい。

[0013] 前記ろう付け構造物として、前記第1接合部及び第2接合部は、それぞれ平坦状の中央部とその縁端に曲げ形成された端部とを有し、前記第1接合部と第2接合部とが

対向して配置され、前記第1接合部の端部と前記第2接合部の端部とが前記ろう付け部を介してろう付けされた構造とすることができる。

このろう付け構造物によれば、第1接合部材と第2接合部材との間を腐食性流体の流路とすることができ、両端部のろう付け部が耐食性に優れるので、ろう付け部が腐食され難く、腐食性流体が外部へ流出し難い、安価で耐久性に優れた熱交換器などの流路構造を提供することができる。また、前記第1、第2接合部材の基板をステンレス鋼で形成することにより、ろう付け構造物の耐久性をより向上させることができる。

[0014] 上記ろう付け構造物において、前記ろう付け部を形成するCu-Ni-Cr合金のNi量は35%以上とすることが好ましい。これによりろう付け部の耐食性をより向上させることができる。

[0015] 本発明のろう付け方法によれば、1200℃以上のろう付け温度によるろう付けにより、ろう付け部のNi量、Cr量が増大し、ろう付け部が自己凝固した、凝固偏析のない、均一組織、均一成分のCu-Ni-Cr合金で形成されるため、ろう付け部の耐食性及び耐酸化性に優れる。また、本発明のろう付け構造物によれば、ろう付け部が30%以上のNi、10%以上のCrを含む、凝固偏析のないCu-Ni-Cr合金で形成されるため、ろう付け部が耐食性及び耐酸化性に優れ、引いてはろう付け構造物は優れた耐久性を有する。

#### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態にかかる熱交換器ユニットの断面斜視図である。

[図2]熱交換器ユニットの端部のろう付け状態を示す拡大断面図である。

[図3]第1、第2接合部材の素材となるクラッド材の要部断面図である。

[図4]Cu-Ni二元系合金の部分平衡状態図である。

[図5]耐食性試験に用いたT字形ろう付け部材の断面図である。

[図6]試料No. 3(発明例)のろう付け部における厚さ方向の濃度分布測定結果を示すグラフであり、(A)はNi、(B)はCrの濃度分布を示す。

[図7]試料No. 1(比較例)のろう付け部における厚さ方向の濃度分布測定結果を示すグラフであり、(A)はNi、(B)はCrの濃度分布を示す。

#### 符号の説明

[0017] 1 第1接合部材、2 第2接合部材、3 フィン、4 中央部、5 端部、6 ろう付け部、11 クラッド材、12 基板、13 拡散抑制層、14 ろう材層、101 熱交換器ユニット(ろう付け構造物)

### 発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、図面を参照して本発明の実施形態にかかるろう付け方法及びろう付け構造物について説明する。

図1は本発明のろう付け構造物の実施形態にかかる熱交換器ユニット101を示しており、このユニットは排気ガス等の高温ガスを流す高温ガスユニットや冷却水を流す冷却ユニットとして用いられる。前記高温ガスユニットと冷却ユニットとは積層されて熱交換器の流路構造を構成する。

[0019] 前記熱交換器ユニット101は、平坦状の中央部4とその両縁端に曲げ形成された端部5、5を有する第1接合部材1と、前記第1接合部材1と同様、平坦状の中央部4および端部5、5を有する第2接合部材2とを備えている。前記第1接合部材1の中央部4と第2接合部材2の中央部4とは対向して配置され、その間に蛇腹状のフィン(仕切部材)3が配置されている。前記フィン3の外側上部は第1接合部材1の中央部4の裏面に、前記フィン3の外側下部は第2接合部材2の中央部4の裏面にそれぞれろう付けされている。また、前記第1接合部材1の端部5の内面と第2接合部材2の端部5の外面とが、図2に示すように、ろう付け部6を介してろう付けされている。

[0020] 前記ろう付け部6は、Cuを主成分とし、30%程度以上、好ましくは35%程度以上のNi、10%程度以上のCrを含むCu-Ni-Cr合金で形成され、またその組織はデンドライトの晶出がなく、従って凝固偏析のない均一組織、均一成分の材質で形成されている。このため、ろう付け部6は、30%程度以上のNiの含有により基地の耐食性が向上し、また10%程度以上のCrの含有により表面に緻密なCr酸化膜が形成されて不動態化が促進されるので、優れた耐食性及び耐酸化性を備える。かかる均一組織、均一成分のろう付け部を形成するためのろう付け方法は後述する。ろう付け部6に凝固偏析があると、Cuリッチ部が生じて、局部的に耐食性が低下し、Crによる不動態化膜が形成されても、厳しい腐食環境では十分な耐食性が得られないが、本実施形態のろう付け部6にはこのような欠陥がない。

- [0021] 前記第1接合部材1、第2接合部材2は、図3に示すように、ステンレス鋼で形成された基板12と、前記基板12の両面に接合された拡散抑制層13、13と、一方の拡散抑制層13の上に接合されたろう材層14とを有するクラッド材(すなわち、ろう付け用複合材)11を加工したものである。また前記フィン3はステンレス鋼薄板を蛇腹状に屈曲成形したものである。
- [0022] 前記クラッド材11は、通常、ロール圧接、拡散焼鈍により製作される。すなわち、基板及び各層の元になる金属シートを重ね合わせてロール圧接し、圧接されたシートを1000℃程度以上、1100℃程度以下の温度で保持する拡散焼鈍を施すことによって製作される。必要に応じて、さらに前記クラッド材に仕上圧延(冷間圧延)を施して、基板及び各層の厚さを調整するようにしてもよい。さらに、仕上圧延後、クラッド材の材質を軟化させるため、必要に応じて焼鈍を施してもよい。焼鈍は、表面酸化を防止する観点から窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素ガス等の還元性ガス雰囲気で行うことが好ましい。
- [0023] 前記クラッド材11の基板12を形成するステンレス鋼としては、例えばJIS規格のSUS304、SUS316等のオーステナイト系ステンレス鋼、SUS430、SUS434等のフェライト系ステンレス鋼などのステンレス鋼を用いることができる。加工性、耐食性の点でオーステナイト系ステンレス鋼が好適である。基板12の厚さは、通常、300  $\mu$ m 程度以上、600  $\mu$ m 程度以下とされる。
- [0024] 前記拡散抑制層13は、15%程度以上、40%程度以下、好ましくは30%程度以上、40%程度以下のCrを本質的成分として含むNi-Cr合金により形成され、前記ろう材層14は10%程度以上、20%程度以下のNiを本質的成分として含むCu-Ni合金により形成される。なお、前記Ni-Cr合金は、所定量のCrのほか、典型的には残部Niおよび不純物で形成されるが、ろう付け部の特性を害さない範囲で適宜の特性向上元素を添加することができる。前記Cu-Ni合金も所定量のNiのほか、典型的には残部Cuおよび不純物で形成されるが、ろう付け部の特性を害さない範囲で適宜の特性向上元素、例えばAlを1%程度以上、5%程度以下添加することができる。
- [0025] 前記拡散抑制層13の厚さは、Fe原子の拡散抑制の観点からは10  $\mu$ m 程度以上あれば十分であるが、前記拡散抑制層13は本発明ではろう付け部にNi原子、Cr原

子を供給する役目を有するため、その厚さはろう材層14の厚さ程度以上、 $100\mu\text{m}$ 程度以下とすることが好ましい。

また、前記ろう材層14の厚さ、すなわち前記第1接合部材1と第2接合部材2とのろう付けに際し、端部5, 5の重ね合わせ部でのろう材の厚さは、 $20\mu\text{m}$ 程度以上、 $60\mu\text{m}$ 程度以下とすることが好ましい。 $20\mu\text{m}$ 程度未満ではろう材が過少であり、局部的にろう材が不足するおそれがある。一方、 $60\mu\text{m}$ 程度を超えろろう材が過多となり、無駄となるだけでなく、後述するようにろう付け温度を $1200^{\circ}\text{C}$ 程度以上、 $1250^{\circ}\text{C}$ 程度以下、保持時間を30min程度以上、60min程度以下とする場合、拡散抑制層13からのNi原子、Cr原子がろう付け部の全体に均一に拡散し難くなり、ろう付け部に低Ni領域、低Cr領域が生じ、耐食性が低下するおそれがある。

[0026] 前記熱交換器ユニット101を製作するには、まず図1及び図2に示すように、第1接合部材の端部5, 5のろう材層14の内側に第2接合部材2の端部5の拡散抑制層13の外側が接するように第1接合部材1の内側に第2接合部材が嵌め込まれ、その内部にフィン3が収容された仮組立体を組み立てる。そして、この仮組立体を加熱炉にて $1200^{\circ}\text{C}$ 程度以上のろう付け温度にて加熱保持し、冷却する。その結果、第1接合部材1、第2接合部材2の端部5, 5同士、フィン3と平坦状の中央部4, 4とがろう付けされる。ろう付けは、表面酸化を防止するため、非酸化性雰囲気、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、水素ガス等の還元性ガス雰囲気、真空雰囲気下で行うことが好ましい。

[0027] ここで、第1接合部材1の端部5と第2接合部材2の端部5とのろう付けの条件(ろう付け温度、保持時間)について図4を用いて詳細に説明する。

第1接合部材1と第2接合部材2の各端部5の拡散抑制層13に挟持されろろう材層(ろう材)14は、 $1200^{\circ}\text{C}$ 程度以上の温度Tに加熱すると溶融し、同温度での保持により拡散抑制層13からNi原子、Cr原子が溶融したろう材に拡散してろう付け部6(図2参照)を形成する。ろう付け部6においては、Ni原子、Cr原子の拡散によりこれらの元素の濃度が上昇し、融点が増加すると共に液相から連続的にCu-Ni固相が晶出する。そして、液相が無くなった時点で自己凝固し、自己凝固後の $t_1$ にて冷却する。このような加熱冷却方法を採用することで、自己凝固により連続的に晶出した固相はお互



いに成分同士が拡散して均一化する。このため、デンドライトが晶出せず、凝固偏析のない、均一成分、均一組織のろう付け部6が形成される。なお、1200℃程度以上の温度で保持しても、固液共存状態にある時点t2から冷却すると、液相からデンドライトが晶出し、Cuリッチ部が生成して不均一な成分、組織となり、耐食性が劣化する。なお、図4はCu-Ni二元系部分状態図を示しているが、Niが30%程度以上含まれるような場合、10%程度以上、20%程度以下のCrもNi-Cuの固相に容易に固溶する。

[0028] ろう付け温度は1200℃程度以上であればよいが、好ましくは1250℃程度以下とするのがよい。1200℃程度未満では拡散抑制層13のNi原子、Cr原子がろう付け部6へ拡散して、ろう合金中のNi量が30%程度以上、Cr量が10%程度以上になるのに時間がかかり過ぎ、このため自己凝固し難くなる。一方、1250℃程度を超えると、通常の工業炉では耐火材の損傷が激しくなり、また基板のステンレス鋼の結晶粒が粗大化し、強度、靱性の劣化が生じ易くなる。ろう付け部6のCr量を10%程度以上にするには、拡散抑制層13のCr量は高いほど効果的であり、20%程度以上、より好ましくは30%程度以上にするのがよい。また、前記ろう材層14の厚さを20  $\mu$ m 程度以上、60  $\mu$ m 程度以下とし、ろう付け温度を1200℃程度以上、1250℃程度以下とする場合、ろう付け部6におけるNi量を30%程度以上、Cr量を10%程度以上にするのに要する保持時間は30min 程度以上、60min 程度以下で足りる。これらの条件にてろう付けを行うことで、優れた工業的生産性を得ることができる。

[0029] この実施形態では、フィン3をろう付けするため、基板12の全面に拡散抑制層13およびろう材層14を積層したクラッド材11を用いたが、用途によっては第1接合部材と第2接合部材とのろう付けする部分のみに拡散抑制層やろう材層を積層してもよい。また、ろう材層14は必ずしも拡散抑制層13に積層する必要はなく、別途準備したろう材箔を接合部材の組立の際、第1接合部材の拡散抑制層と第2接合部材の拡散抑制層13の間に付設するようにしてもよい。

[0030] また、本発明のろう付け方法、ろう付け構造物は、上記熱交換器ユニットの場合に限らず、腐食性流体を取り扱う各種化学装置、配管接続などに好適に利用される。この場合、ろう付け用複合材の基板は、ステンレス鋼に限らず、適宜、炭素鋼や低合金

鋼などによって形成することができる。また、前記第1接合部材にろう付けする第2接合部材としては、上記実施形態のように、第1接合部材と同様の積層構造を有する複合材に限らず、耐食性の良好なNi合金などの非鉄金属により形成された板材を適宜用いることができる。

次に、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はかかる実施例によって限定的に解釈されるものではない。

### 実施例

- [0031] ステンレス鋼(SUS304)製の基板に、拡散抑制層の元になる、表1に示す種々のCr量を含有し、残部NiのNi-Cr合金のシートを圧接し、拡散接合して、基板に拡散抑制層が接合された2層クラッド材(幅50mm)を製作した。さらにこのクラッド材に仕上圧延を施して厚さ調整を行い、その後焼鈍を施した。

このようにして製作されたクラッド材を拡散抑制層が外側になるようにL字形に折り曲げてL形部材を製作した。次に、図5に示すように、一対のL字形部材21, 21の一边を、それらの拡散抑制層23, 23の間に表1に示す種々のNi量を含有し、残部CuのNi-Cu合金の箔状ろう材24を介して重ね合わせた仮組立体を組み立て、これを真空中にてろう付け温度に加熱、保持してろう付けした。ろう材24のNi量および厚さ、拡散抑制層23のCr量および厚さ、ろう付け条件を表1にまとめて示す。

- [0032] このようにしてろう付けされたT字形ろう付け部材を、ろう付けした一边の中央部Cで切断して腐食試験片を製作し、その切断部における拡散抑制層(中間層)とろう付け部との境界からろう付け部の厚さ方向に沿って1  $\mu$ m 間隔でNi及びCrの濃度をEPMAによって測定し、平均濃度、濃度の変動幅(最大濃度-最小濃度)を求めた。これらの測定結果を表1に併せて示す。なお、前記濃度測定によって得られた濃度分布の例を図6(発明例の試料No. 3)、図7(比較例の試料No. 1)に示す。図7の(B)において、Cr濃度が急上昇している部分はろう付け部中に生成した粒状Crによる部分である。

- [0033] また、前記腐食試験片を用いて腐食試験を行った。腐食試験は、排ガス凝縮液を模擬した下記組成の腐食液を調製し、100℃の腐食液中に各試料を500hr浸漬し、試験片の切断面に露呈したろう付け部の腐食状態を目視観察した。耐食性の評価

は、ろう付け部が露呈した切断部全長(50mm)に対し、腐食が皆無のものを優(A)、腐食領域(腐食部の長さの合計)が5%以下のものを良(B)、腐食領域が5%超のものを不可(C)と評価した。腐食領域が5%以下では耐食性に優れるものと評価できる。試験結果を表1に併せて示す。

・模擬排ガス凝縮液の組成(pH2.0)

$\text{Cl}^-$ :20ppm、 $\text{NO}_3^-$ :80ppm、 $\text{SO}_4^{2-}$ :400ppm

$\text{CH}_3\text{COO}^-$ :1300ppm、 $\text{NH}_4^+$ :300ppm、 $\text{HCOO}^-$ :500ppm

[0034] [表1]

試料 No.	ろう材		拡散抑制層		ろう付け条件		ろう付け部					耐食性		備考
	Ni濃度 (mass%)	厚み ( $\mu$ m)	Cr濃度 (mass%)	厚み ( $\mu$ m)	温度 ( $^{\circ}$ C)	時間 (min)	平均濃度(mass%)		Ni濃度 変動幅(%)	Cr濃度 変動幅(%)	腐食領域 (%)	評価		
							Ni	Cr						
1	17	50	20	50	1180	30	10	2*	21	—	42	C	比較例	
2	17	50	20	50	1200	30	34	10	3	3	3	B	発明例	
3	17	50	20	50	1220	30	41	12	5	4	0	A	"	
4	17	50	20	50	1240	30	44	14	5	3	0	A	"	
5	17	50	20	50	1250	30	48	17	4	4	0	A	"	
6	17	50	0	50	1180	30	15	0	25	—	83	C	比較例	
7	17	50	0	50	1220	30	45	0	4	—	74	C	"	
8	17	50	5	50	1180	30	14	1*	13	—	84	C	"	
9	17	50	5	50	1220	30	40	3	5	1	64	C	"	
10	17	70	20	50	1180	30	8	2*	15	—	91	C	"	
11	17	70	20	50	1220	30	18	5	35	1	32	C	"	
12	0	50	20	50	1220	30	19	8	15	4	18	C	"	
13	0	80	20	50	1220	30	10	5	17	3	41	C	"	
14	12	50	20	50	1250	30	39	11	4	1	0	A	発明例	
15	22	50	20	50	1250	30	25	8	14	2	24	C	比較例	
16	17	50	15	50	1220	10	20	4	15	1	34	C	"	
17	17	50	15	50	1220	20	25	6	15	2	26	C	"	
18	17	50	35	50	1220	40	48	15	3	2	0	A	発明例	

(注) ろう付け部のCr平均濃度に付した「\*」は、生成した粒状Crの部分を除く平均濃度を示す。

Cr濃度変動幅の「—」は測定省略を示す。

- [0035] 表1より、発明例の試料No. 2, 3, 4, 5, 14, 18は、30min あるいは40min という比較的短時間のろう付けにもかかわらず、ろう付け部の平均Ni量が30%以上、平均Cr量が10%以上と増大しており、しかもNi、Cr濃度の変動幅も小さく収まっている。これより、ろう付け部にデンドライトに起因した凝固偏析は生じておらず、成分、組織が均一になっていることが分かる。このため、pH2. 0という非常に強い酸性腐食液に対する耐食性も非常に優れている。
- [0036] 一方、比較例については、試料No. 1はろう付け温度が1180℃と低いため、Ni、Crの平均濃度が十分に上がらず、その結果ろう付け部が加熱保持中に自己凝固しないので、Ni、Crとも凝固偏析を起こし、濃度の変動幅がともに大きくなり、十分な耐食性が得られていない。
- [0037] また、試料No. 6, 7は、拡散抑制層が純Niで形成されているので、ろう付け部にCrが存在せず、Crによる不動態化が生じないため、耐食性が劣化している。また、試料No. 8, 9は拡散抑制層がNi-Cr合金で形成されているが、Cr量が5%と低いため、ろう付け部のCrの平均濃度が数%と低く、やはり耐食性が良くない。また、試料No. 6、No. 8は、ろう付け温度が1180℃と低いため、凝固偏析が生じて成分の変動も大きい。
- [0038] また、試料No. 11は、ろう材の厚さが70  $\mu$ m であり、1220℃、30min 程度のろう付け条件では、Ni、Crの拡散の距離が長くなるため、ろう付け部におけるNi、Crの濃度変動幅が大きくなり、両成分の平均濃度も低下し、耐食性が劣化している。試料No. 10も同様であり、ろう付け温度が1180℃と低いため、Cr、Niの平均濃度はより低くなり、耐食性が劣化している。
- [0039] また、試料No. 12, 13は、ろう材にNiが含まれないため、1220℃のろう付け温度では自己凝固が生じず、またろう付け部のNi濃度が低く、Ni濃度の低下に伴ってCrの固溶量も低下しており、その結果、耐食性が低下している。一方、試料No. 15はろう材のNi量が22%と高いため、拡散抑制層からNi原子、Cr原子を積極的に拡散させ、自己凝固させるには1250℃のろう付け温度では低いため、ろう付け部の平均Ni量、Cr量が低下し、耐食性も良くない。
- [0040] また、試料No. 16, 17は、ろう付け温度が1220℃の下では、ろう付け時間が10

min、20min では短すぎるため、ろう付け部が自己凝固せず、凝固偏析が生じ、また平均Ni量、Cr量も上がらないため、耐食性が劣化している。また、試料No. 1, 8, 10も、ろう付け温度が1180℃と低いため、凝固偏析が生じ、さらに平均Ni量が低下し、これに伴って固溶するCrも減少するため、粒状のCrが生成した。このため、Crは局部的に高濃度になるものの、全体としてはNi量、Cr量の濃度が低下し、Crによる不動態化も不十分となって、総じて耐食性が大きく低下している。

## 請求の範囲

- [1] 第1接合部材に第2接合部材をろう材の熔融凝固によって形成されたろう付け部を介してろう付けするろう付け方法であって、
- 鉄鋼材により形成された基板と、前記基板に積層形成され、ろう付けの際に前記基板からFe原子がろう付け部に拡散するのを抑制する拡散抑制層を備え、前記拡散抑制層が15mass%以上、40mass%以下のCrを本質的成分として含有するNi-Cr合金で形成された第1接合部材、並びに10mass%以上、20mass%以下のNiを本質的成分として含有するCu-Ni合金で形成されたろう材を準備する工程と、
- 前記第1接合部材の拡散抑制層と第2接合部材との間に前記ろう材を配置した仮組立体を組み立てる工程と、
- 前記仮組立体を1200℃以上の温度で保持し、前記ろう材を熔融させ、熔融したろう材に前記拡散抑制層からNi原子及びCr原子を拡散させてろう付け部を形成し、前記Ni原子及びCr原子の拡散により前記ろう付け部のろう材の融点を上昇させることによってろう付け部を自ら凝固させた後、冷却するろう付け工程を有する、ろう付け方法。
- [2] 前記第2接合部材は、鉄鋼材により形成された基板と、前記基板に積層形成され、ろう付けの際に前記基板からFe原子がろう付け部に拡散するのを抑制する拡散抑制層を備え、前記拡散抑制層が15mass%以上、40mass%以下のCrを本質的成分として含有するNi-Cr合金で形成された請求項1に記載したろう付け方法。
- [3] 前記第1接合部材及び第2接合部材のそれぞれの基板がステンレス鋼で形成された請求項2に記載したろう付け方法。
- [4] 前記拡散抑制層を形成するNi-Cr合金のCr量が30mass%以上である請求項1から3のいずれか1項に記載したろう付け方法。
- [5] 前記ろう材の厚さが20  $\mu$ m 以上、60  $\mu$ m 以下である請求項1から3のいずれか1項に記載したろう付け方法。
- [6] 前記ろう付け温度が1200℃以上、1250℃以下、保持時間が30min 以上、60min 以下とされた請求項5に記載したろう付け方法。
- [7] 第1接合部材と第2接合部材とが10mass%以上、20mass%以下のNiを本質的成分

分として含有したCu-Ni合金のろう材の溶融凝固によって形成されたろう付け部を介してろう付けされたろう付け構造物であって、

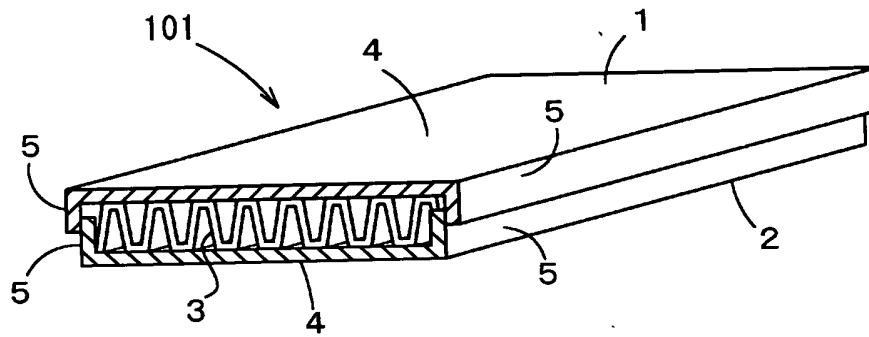
前記第1接合部材は、鉄鋼材により形成された基板と、前記基板に積層形成された拡散抑制層を備え、前記拡散抑制層はろう付けの際に前記基板からFe原子が当該拡散抑制層の上に形成されたろう付け部に拡散するのを抑制するものであり、15 mass%以上、40 mass%以下のCrを本質的成分として含有するNi-Cr合金で形成され、

前記ろう付け部は、30 mass%以上のNi、10 mass%以上のCrを含有し、かつ凝固偏析を有しないCu-Ni-Cr合金で形成された、ろう付け構造物。

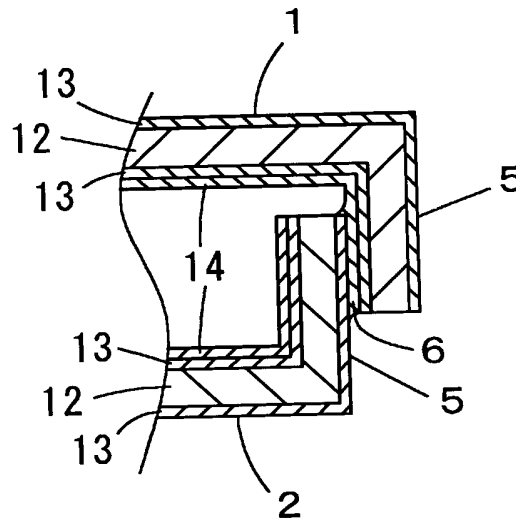
- [8] 前記第2接合部材は、鉄鋼材により形成された基板と、前記基板に積層形成され、ろう付けの際に前記基板からFe原子がろう付け部に拡散するのを抑制する拡散抑制層を備え、前記拡散抑制層が15 mass%以上、40 mass%以下のCrを本質的成分として含有するNi-Cr合金で形成された請求項7に記載したろう付け構造物。
- [9] 前記第1接合部材及び第2接合部材のそれぞれの基板がステンレス鋼で形成された請求項8に記載したろう付け構造物。
- [10] 前記第1接合部及び第2接合部は、それぞれ平坦状の中央部とその縁端に曲げ形成された端部とを有し、前記第1接合部と第2接合部とが対向して配置され、前記第1接合部の端部と前記第2接合部の端部とが前記ろう付け部を介してろう付けされた請求項9に記載したろう付け構造物。
- [11] 前記ろう付け部を形成するCu-Ni-Cr合金のNi量が35 mass%以上である請求項7から10のいずれか1項に記載したろう付け構造物。



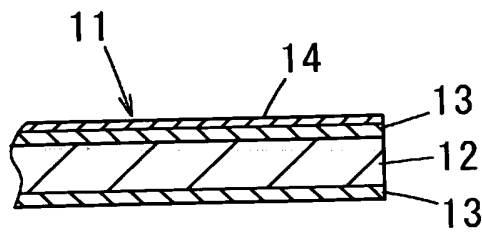
[図1]



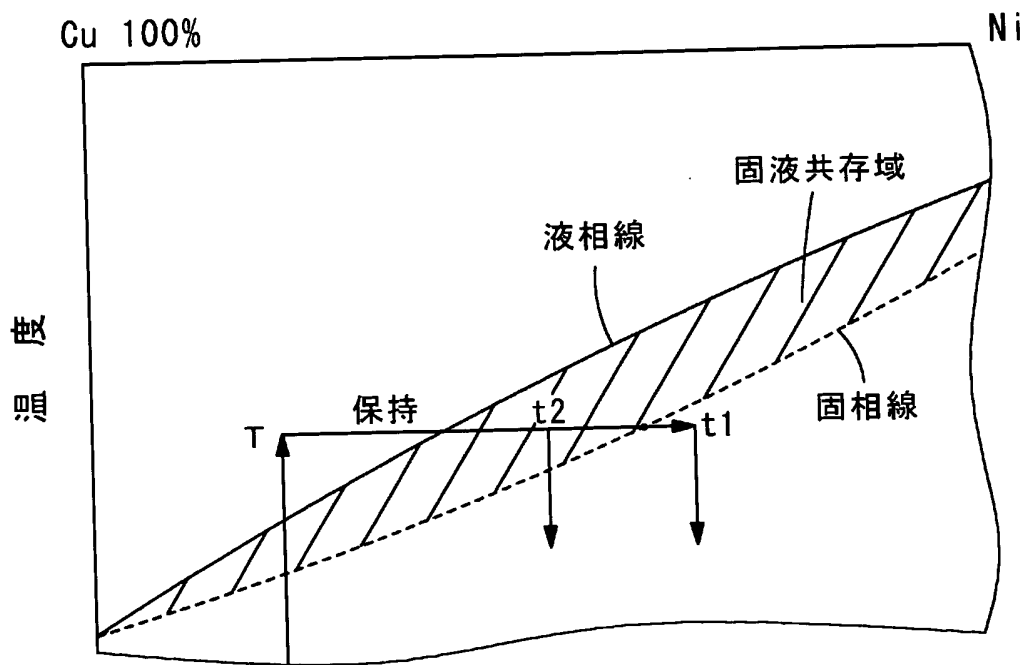
[図2]



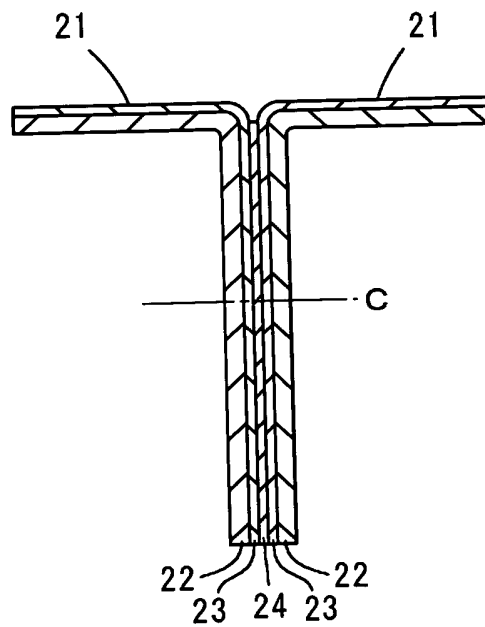
[図3]



[図4]

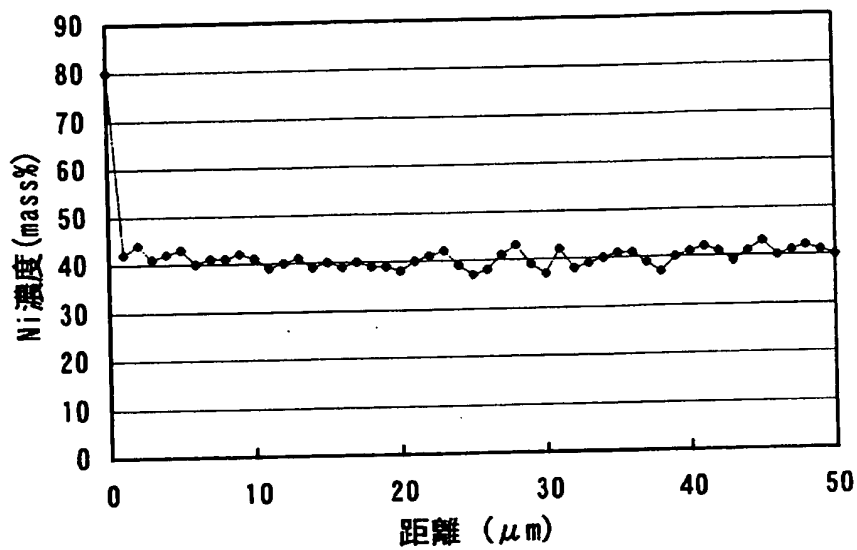


[図5]

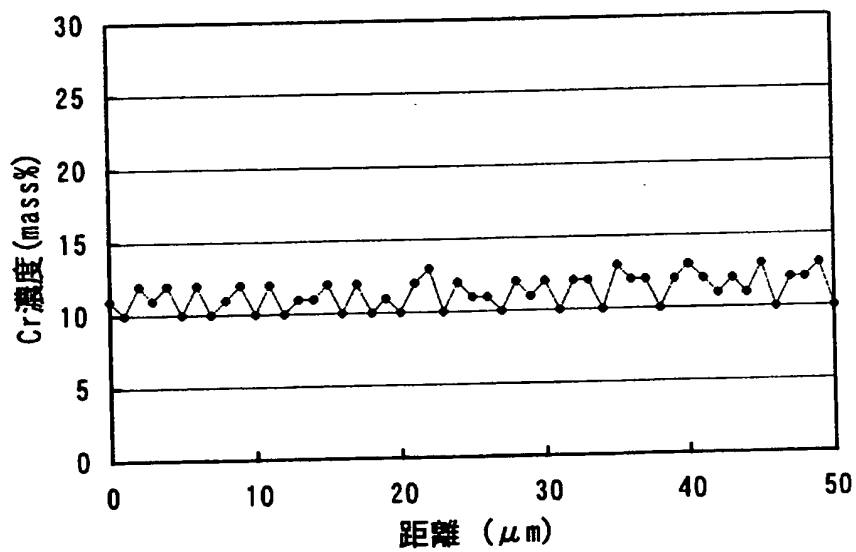


[図6]

(A) No. 3: Ni 濃度分布

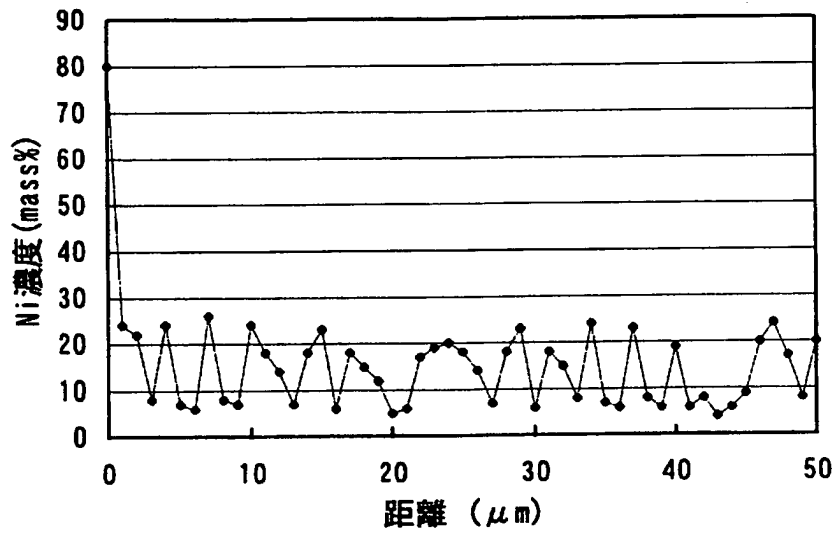


(B) No. 3: Cr 濃度分布

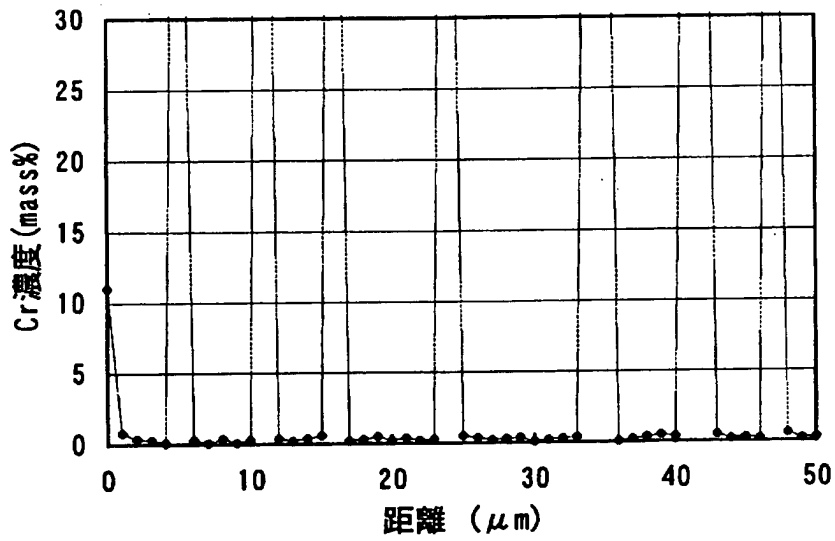


[図7]

(A) No.1: Ni 濃度分布



(B) No.1: Cr 濃度分布



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B23K1/19, 1/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B23K1/19, 1/20Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3350667 B2 (Sumitomo Special Metals Co., Ltd., Denso Corp.), 13 September, 2002 (13.09.02), Claims & EP 1068924 A1	1-11
A	JP 2003-145290 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd., Denso Corp.), 20 May, 2003 (20.05.03), Claims (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 April, 2005 (05.04.05)Date of mailing of the international search report  
19 April, 2005 (19.04.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/019197

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B23K1/19, 1/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B23K1/19, 1/20.

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3350667 B2 (住友特殊金属株式会社, 株式会社デンソー) 2002.09.13, 特許請求の範囲 & EP 1068924 A1	1-11
A	JP 2003-145290 A (住友特殊金属株式会社, 株式会社デンソー) 2003.05.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.04.2005

国際調査報告の発送日

19.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野田 達志

3P

3117

電話番号 03-3581-1101 内線 3364